

PAT-NO: JP403131630A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03131630 A
TITLE: HEAT-RESISTANT MOLDED ARTICLE
PUBN-DATE: June 5, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UNO, KEIICHI
KURITA, TOMOHARU
WADA, TORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYOBO CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01271274

APPL-DATE: October 17, 1989

INT-CL (IPC): C08G073/14, C08L079/08

US-CL-CURRENT: 528/67

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject molded article such as film or fiber composed of a polyamide-imide resin principally containing a specific structural unit as a principal component, useful for flexible printed circuit board or reinforcing fiber, etc., having excellent heat resistance, mechanical properties and electrical properties.

CONSTITUTION: The aimed molded article is composed of a polyamide-imide resin containing $\geq 60\text{mol}\%$, preferably $\geq 75\text{mol}\%$ structural unit expressed by formula I (R_{1} and R_{2} are 1-4C alkyl) as a principal component. Besides, the unit expressed by formula I is obtained by

reacting
trimellitic acid anhydride expressed by formula II with a
diisocyanate
expressed by formula III (e.g. 3,3'-dimethyl-diphenyl-4,4'-
diisocyanate).

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-131630

⑤Int. Cl.⁵C 08 G 73/14
C 08 L 79/08

識別記号

NTJ
LRE

庁内整理番号

8830-4J
8830-4J

④公開 平成3年(1991)6月5日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

④発明の名称 耐熱性成形物

①特 願 平1-271274

②出 願 平1(1989)10月17日

⑦発明者 宇野 敬一 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑦発明者 栗田 智晴 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑦発明者 和田 通 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

⑦出願人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

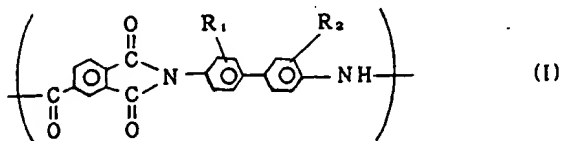
明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性成形物

2. 特許請求の範囲

(I) 下記(I)式で示される構造単位を80モル%以上含有するポリアミドイミド樹脂を主成分とすることを特徴とする耐熱性成形物。



(但し R₁, R₂ は炭素数1~4のアルキル基であり、R₁とR₂は同じでも異なってもよい。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリアミドイミド樹脂系耐熱性成形物に関する。更に具体的には耐熱性や機械的性質、電気的性質に優れたポリアミドイミド樹脂系のフ

ィルム、繊維、その他の成形物であって、フレキシブルプリント配線板用途、強化繊維などの工業、産業用資材を提供しようとするものである。

(従来の技術)

ポリアミドイミド樹脂はその電気的性質、機械的性質、耐熱性が優れている為、耐熱性フィルムとして利用されている。しかし、例えばプリント配線板用の基板フィルム、カバーレイフィルムとして使用する場合、280℃以上の半田浴に耐え、330℃以上の手半田耐熱性や熱圧着にも耐えなければならないが、現在知られているポリアミドイミドフィルムにはこのような半田耐熱性はない。又強化繊維として用いるにはヤング率が不足している。

(発明が解決しようとする課題)

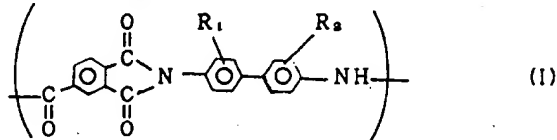
上記の様に従来のポリアミドイミド樹脂系のフィルム、繊維、その他の成形物では得られていない280℃以上の半田耐熱性、高いヤング率を有するポリアミドイミド樹脂系のフィルム、繊維、その他の成形物を得ようとするものである。

(課題を解決するための手段)

上記の課題を解決する為に本発明者らは鋭意研究の結果、特殊な構造のポリアミドイミド樹脂を用いることにより、溶融成形性(加工性)や溶液成形性(加工性)を有し、耐熱性、機械的性質の優れた成形物を得ることに成功した。

即ち、本発明は、

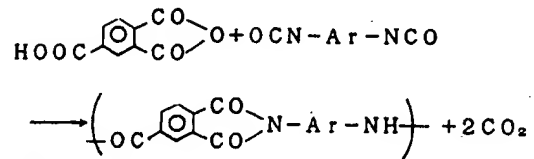
(I) 下記(I)式で示される構造単位を80モル%以上含有するポリアミドイミド樹脂を主成分とすることを特徴とする耐熱性成形物である。



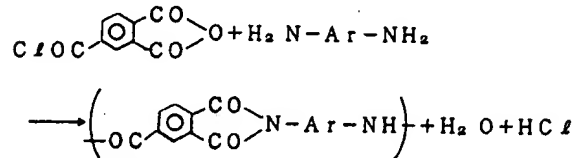
(但し R₁, R₂ は炭素数1~4のアルキル基であり、R₁とR₂は同じでも異なってもよい。)

さらに、本発明の耐熱性成形物としては、特にフィルムおよび繊維である。(I)式で示される構造単位を80モル%以上含有するポリアミドイミド樹脂

樹脂の製造は通常の方法で合成することができる。例えばイソシアネート法



酸クロライド法



のいずれも適用可能である。

イソシアネート法で用いる原料としては無水トリメリット酸、3,3'-ジメチル-ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジエチル-ジフェニル-4,4'-ジイソシアネートなどがある。(I)式で示される構造単位を80モル%以上含有するポリアミドイミド樹脂において、他の共重合可能な構造単位を形成することができる単量体を酸成分、アミン成分の形で下記に例示す

るが、アミン成分として、これらのイソシアネート、酸成分として、これらの酸無水物や酸塩化物が利用できる。

アミン成分としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、イソホロン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。

酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、ピロメリット酸、3,3'-、4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3'-、4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、ダイマー酸、ステルベンジカルボン酸などが挙げられる。

本発明の特徴は、(I)式で示される構造単位を80モル%異常、好ましくは75モル%以上含有するポリアミドイミド樹脂を用いる点にある。この理由はフィルム、繊維などの成形物の耐熱性、熱膨張係数、力学的性質における本発明の優位性が発揮されるに必要な最小量を意味する。即ち、80モル%未満では半田耐熱性、弾性率が満足されない。一方、フィルム、繊維、その他の成形品に加工する為の溶融成形(加工)性や溶液成形(加工)性の点から、(I)の構造式以外の単位を40モル%未満の範囲で導入することができる。本発明のポリアミドイミド樹脂の極限粘度はN-メチル-ピロリドン-2中、30℃で測定し、0.3~2.5dl/g、好ましくは1.0~2.0dl/gである。又、性能、機能、加工性などを更に賦与、改良する目的でポリアミドイミド樹脂と他の樹脂、充填剤、添加剤、滑剤、安定剤などを適宜、混合し、あるいは/および反応させて使用できる。この場合、成形品中で、本発明のポリアミドイミド樹脂が占める割合は80重量%以上、好

ましくは、90重量%以上である。特に好ましい態様は低分子量多官能エポキシ化合物や多官能イソシアネート化合物による変性や架橋、あるいはシリコン樹脂、弗素樹脂による変性、少量の無機微粒子(SiO_2 , TiO_2 , CaCO_3 等)の混合、遊離基反応性モノマーの添加などである。

本発明の樹脂の成形加工法は従来公知の方法(溶液キャスト、乾式紡糸、湿式紡糸、ゲル紡糸、熔融キャスト、熔融紡糸、熔融成形、射出成形など)の適用が可能である。溶液成形に用い得る溶媒としてはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン-2、ジメチルスルホキシド、ジメチル尿素などの極性溶剤を挙げることができるが、これらと併用して、トルエン、キシレンなどの炭化水素系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系、エチルセロソルブ、ジエチレングリコール-ジメチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系の溶剤を混合して使用することもできる。熔融成形、射出

成形温度としては330℃～450℃である。

成形物の形態には、特に限定はないがフィルム(厚さ2μm～200μm)、繊維(0.1デニール～10デニール)、中空繊維、パイプ、ボトル他の成形品である。

用途についても特に限定はないが、自動車、化学プラント、航空/宇宙、機械、電気/電子用の部品、素材として使用できる。特に好ましい用途は電気絶縁材としてフレキシブルプリント配線板のベース材、カバー材への適用であり、銅箔などの金属箔上へ直接、フィルムを形成する形態に適している。

(作用)

本発明の特徴は特定の構造のポリアミドイミド樹脂を使用することであり、半田耐熱性、熱膨張係数などの熱的性質、力学的・機械的性質などが従来品に比し優れているのはその一次構造、更には高次構造に由来するものと思われる。

(実施例)

以下、実施例および比較例により更に説明する

が、これら実施例により本発明が、限定されるものではない。

実施例 1

反応容器に無水トリメリット酸19.21g(0.1モル)、2,4-トリレンジイソシアネート3.48g(0.02モル)、ピトリレンジイソシアネート21.14g(0.08モル)、N-メチル-2-ピロリドン200gを仕込み、かく拌しながら、200℃まで約1時間で昇温した。その後、200℃で約5時間かく拌し、反応を停止した。得られたポリマーの対数粘度は、N-メチル-2-ピロリドン中、0.5g/dlの濃度で1.83であった。

上記のポリアミドイミド溶液を厚さ100μmの離型性ポリエステルフィルム上に乾燥後の厚みが30μmとなる様流延塗布し、100℃で5分、150℃で30分乾燥し、該離型性フィルムからはく離した。この後、溶媒を完全に除去する為、減圧下に200℃で約3時間加熱した。

この様にして得られたポリアミドイミドフィル

ムについて、各種の評価を次に記載する方法により測定した。測定結果を表-1に示す。

(1) 引張り試験

フィルム巾15mm、長さ100mm、厚さ30μmの試料を20mm/分の引張り速度で測定した。

(2) 熱膨張係数

TMA(熱機械分析)装置にて、加重1g/3mm(幅)×30μm(厚さ)昇温速度10℃/分の条件で測定した。

(3) 零強度温度

幅5mm、厚さ30μmのフィルムを直径1mmの金属棒に巻きつけ、フィルム下部から3gの荷重で引張った時、サンプルが落下する温度を測定した。

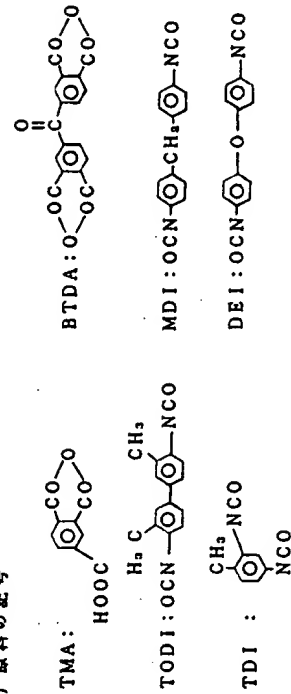
実施例 2、3、4、5、 比較例 1、2

実施例-1において、樹脂組成を表1の様にし各種性能を行った。結果を表1に示す。

表 1

	樹 脂 原料組成 (%) [η] d/g	引張り強度 (kg/cm ²)	破断伸度 (%)	ヤング率 (kg/cm ²)	熱膨張係数 (1/°C)	ガラス転移温度 (°C)
実施例1	TMA 100 TODI/TDI=80/20 [η]=1.81	18	8	460	2.24×10^{-5}	430
実施例2	TMA 100 TODI/MDI=80/20 [η]=1.07	14	6	450	4.18×10^{-5}	390
実施例3	TMA/BTDA=80/20 TODI/TDI=80/20 [η]=2.02	18	8	470	2.50×10^{-5}	450
実施例4	TMA 100 TODI/TDI=60/40 [η]=0.83	16	7	380	4.48×10^{-5}	450
実施例5 ²⁾	実施例1の樹脂95重量%と エポキシ樹脂5重量%の混合 物	18	10	400	2.40×10^{-5}	500 以上
比較例1	TMA 100 DAM 100 [η]=0.5	8.6	8	250	5.25×10^{-5}	350
比較例2	TMA 100 DAM 100 [η]=1.03	9.1	20	280	5.00×10^{-5}	380

*1) 原料の記号



*2) エポキシ樹脂は酸化シフェルエポキシ樹脂エポコート154使用。

実施例1の樹脂溶液にエポコート154を添加し、120°Cで2時間加熱し、一部反応させた混合樹脂溶液をそのまま、キャスト、製膜した。

(発明の効果)

本発明の成形物は、特定構造のポリアミドイミド樹脂を主成分とするため、加工性に優れ、特にフィルムや繊維は、耐熱性、機械的特性および電気特性に優れるため、フレキシブルプリント配線板用途や強化繊維などの工業、産業用資材として有用である。

特許出願人 東洋紡績株式会社